

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-192485

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 21/18			B 0 1 J 21/18	
B 0 1 D 53/86	Z A B		20/20	D
B 0 1 J 20/20			23/02	A
23/02			23/06	A
23/06			23/16	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-52681

(22) 出願日 平成8年(1996)1月22日

(71) 出願人 390001177

クラレケミカル株式会社

岡山県備前市鶴海4342

(72) 発明者 田島 康宏

岡山県邑久郡邑久町宗三107-11

(72) 発明者 大塚 清人

岡山県備前市鶴海4125-2

(74) 代理人 弁理士 小田中 壽雄

(54) 【発明の名称】 金属酸化物担持活性炭成型体

(57) 【要約】

【構成】炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気で賦活した後、そのままの雰囲気で300℃以下まで冷却して得られた活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体及び、その成型体を使用することを特徴とする悪臭脱臭方法である。

【効果】本発明の金属酸化物担持活性炭成型体は常温あるいは低温で、かつ悪臭ガス濃度が極めて低い場合においても酸化触媒として高い機能を有し、またハニカム状のため圧損失が極めて低いためメチルメルカプタン、トリメチルアミン等悪臭物質の酸化除去能力に優れている。この特性を利用して冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等のメチルメルカプタン等の悪臭ガスの除去剤に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気中で賦活した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却して生成した活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群から選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体。

【請求項2】 常法で得られた活性炭を、実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で温度500℃以上で処理した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却して生成した活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体。

【請求項3】 炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気中で賦活した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却して得られた活性炭または、常法で得られた活性炭を実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で、温度約500℃以上で処理した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却して得られた活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型した、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体を使用することを特徴とする脱臭方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属酸化物担持活性炭成型体及びこの成型体を使用した脱臭方法に関するもので、更に詳しく述べると特定のプロセスで得られた活性炭に金属酸化物を担持させ、バインダーを加えて成型したハニカム状成型体で、酸化触媒性が高く、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質の脱臭に使用できる。

【0002】

【従来の技術】金属酸化物はメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を酸化分解する触媒性を有することが知られているが、これらをセラミックスハニカムに担持させて使用した場合は、セラミックスハニカムの比表面積が小さいため高い酸化活性は示さない。しかし、活性炭に添着すると高い触媒活性を示し、有害な反応副生物も少ないため脱臭剤として有効であるが、粒状

や粉末状の活性炭では小袋に入れるかまたはカラムに充填しなければ使用できない。また、このような方法で使用するすると圧損失が高くなり、またはガスを高速で通過させることが困難である等の問題点があった。

【0003】また、従来のハニカム状活性炭を調製した後に金属酸化物を添着する方法では、担体となるハニカム状活性炭の強度が小さく、比表面積が小さいため金属酸化物の添着量を多くすることが困難で、高活性の金属酸化物担持活性炭は得られなかった。

【0004】例えば、冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等においてフィルターとして使用する場合は、従来からある粒状の活性炭に金属酸化物を添着したものでは不適當であった。それは活性炭をカラムや容器に充填して使用するため、圧損失が高くガスを高速で通過させることが困難だからである。

【0005】従って、このような脱臭フィルターとして使用する場合は、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を除去するために、酸化触媒として高性能でかつ圧損失が低いハニカム状金属酸化物添着活性炭が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の問題点にかんがみ、生活空間内に存在する低温で希薄なメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を除去するため、ガスを高速で酸化触媒中を通過させても十分に除去できる様な、圧損失が低く触媒性が高い金属酸化物添着活性炭成型体からなる脱臭触媒及び、それを使用した冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等におけるメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭の除去剤及び除去方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等の先願である特開平7-80299号公報には、炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%以下の雰囲気中で賦活した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却し、あるいは常法で得られた活性炭を実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で500℃以上で処理した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却し、更に鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる金属の群から選ばれた一種または二種以上を含む金属酸化物を0.1~20重量%担持させた酸化触媒性を有する金属酸化物添着活性炭がメチルメルカプタン、トリメチルアミンなどの悪臭ガスの除去性能に優れている旨述べられている。

【0008】ここで「常法で得られた活性炭」とは、水蒸気含有率15容量%よりかなり高い雰囲気中で賦活し、賦活反応終了後十分に冷却する以前に、賦活炉から取り出して、空気に接触させる通常の製法で得られた活性炭を言う。また「実質的に酸素又は/及び水蒸気を含まな

い」とは、活性炭の熱処理において、活性炭表面に結合した酸素原子が存在しないような雰囲気の意味で、酸素及び水蒸気が1~2%以下の状態をいう。

【0009】本発明者等はこれに基づいて生活空間内に存在する低温で希薄なメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を除去するため、例えば冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等において使用できる圧損失が低く、且つ悪臭物質の酸化触媒性が優れた金属酸化物を担持させた活性炭について種々検討した。その結果、担体として特定のプロセスを経てつくられた活性炭を使用し、金属酸化物を担持させた後ハニカム状に成型すれば、0~40℃の低温で10ppm程度の低濃度においても、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質が十分に酸化除去できる、極めて高活性な金属酸化物担持活性炭成型体が得られることを見出し、これに基づいて本発明に到達した。

【0010】すなわち、炭素質原料を炭化し、水蒸気含有率15容量%（以下、気体の組成を%で表示する場合は容量%で示し、単に%と表示する）以下の雰囲気中で賦活した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却して得られた活性炭、或いは常法で得られた活性炭を実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガスまたは/及び炭酸ガス中で500℃以上で処理した後、そのままの雰囲気中で300℃以下まで冷却して得られた活性炭に、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた一種または二種以上の金属の酸化物を、0.1~20重量%（以下、固体及び液体の組成を%で表示する場合は重量%で示し、単に%と表示する）を担持させた活性炭100重量部に、有機系バインダー1~50重量部を加えてハニカム状に成型せしめてなる、酸化触媒性を有する金属酸化物担持活性炭成型体及び、その成型体を使用することを特徴とする悪臭脱臭方法である。

【0011】以下本発明について詳しく説明する。

【0012】本発明に使用される活性炭は炭素質原料として、やし殻炭、石炭等の炭素質原料を炭化し、本発明の方法で賦活することによって得られる。

【0013】この際賦活ガスは水蒸気その他、二酸化炭素ガスまたは/及び窒素ガスを含むが、水蒸気含有率は15%以下とする必要がある。通常使用されている活性炭賦活用ガスの組成は水蒸気40~60%で、それより高い場合も多い。水蒸気による炭素質の賦活速度は二酸化炭素ガスより著しく速いため、通常賦活ガスの組成は水蒸気分圧がなるべく高くなる様に設定されている。従って本発明の条件は、常法に比べて著しく賦活速度を遅くしたマイルドな条件になっている。この点が特に重要で、後述する様に本発明の特殊な条件下で賦活された活性炭に金属酸化物を添着し、有機系バインダーを加えた成型体の場合のみが優れた脱臭性能を発揮する。

【0014】表3の実施例5及び比較例5、6に示す様

に、水蒸気含有率が高い条件下で賦活された場合は、明らかにメチルメルカプタン、トリメチルアミン等悪臭物質の酸化触媒性が低下していることが認められる。水蒸気含有率が低い賦活条件が活性炭の酸化触媒性を向上させる機構の詳細は明らかでないが、その様な条件下で得られたハニカム状活性炭は、その表面に結合した酸素原子が存在しない状態になっていることが指摘されている。また、その様な条件下で得られたハニカム状活性炭は常法で得られた活性炭の孔径よりも小さいミクロ孔が発達しており、金属酸化物の担持に適した構造になっている。

【0015】通常のハニカム状活性炭は、ハニカム状に成型した炭素質原料を水蒸気、燃焼ガス等で賦活することにより製造されているが、その様な活性炭を本発明に使用しても、充分な酸化触媒性能を示さない。本発明の効果は、前述の様な特定の組成のガスで賦活された活性炭を使用し金属酸化物を担持した後、有機系バインダーを加えて押し出して、ハニカム状を付与された活性炭成型体を用いることによって初めて得られるものである。

【0016】この様にして得られたハニカム状活性炭は、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質を、速やかに酸化する高い触媒性を示す。しかし、本発明の原料活性炭は賦活後高温のまま系外へ取り出し、水蒸気、水素ガス、あるいは酸素ガスを多量に含む雰囲気中に放置すれば、酸化触媒としての能力が著しく低下する。

【0017】本発明の活性炭は賦活後も賦活時と同様な組成のガスのもとで、活性炭を温度300℃以下まで冷却し、その後系外に取り出す必要がある。冷却時に必要とされる賦活時と同様な組成のガスとは、実質的に酸素または/及び水蒸気を含まない窒素ガス、炭酸ガスまたはこれらの混合ガスの雰囲気であればよく、賦活に用いるガスと冷却に用いるガスとは、必ずしも同一組成のものでなくてもよい。本発明において「そのままの雰囲気中で冷却」とは、前記の様な組成の雰囲気を指している。

【0018】賦活後の活性炭を300℃以上で空気中に取り出すと、低温低濃度における酸化触媒としての能力が著しく低下する。賦活後窒素ガス中で冷却した場合と、空気中で冷却した場合の触媒性に及ぼす影響を、表1の実施例1及び比較例1（賦活後常法により空気中で冷却されたもの）に示す。また賦活後活性炭が空気に触れる温度が触媒性に及ぼす影響については、表2の実施例4及び比較例3、4に示す。

【0019】前記の様に得られた本発明の活性炭の比表面積は、800m²/g以上であることが好ましく、1000m²/g以上であればより好ましい。

【0020】更に本発明においては、空気等に触れて表面が酸化され酸化触媒性が低下した廃活性炭或いは、常法により得られた活性炭を前述の賦活ガスと同様な組成

のガス中で、温度 500℃以上で処理しそのガス中で温度 300℃以下まで冷却する。この様にして得られた活性炭を原料として前述の様に金属酸化物触媒を担持させ、更に有機系バインダーを加えて成型することにより、メチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭物質に対して、高い酸化触媒性を示す金属酸化物担持活性炭成型体を得られる。換言すれば、この様な熱処理及び冷却によってハニカム状活性炭に高い酸化触媒性が付与されることになる。この熱処理が適用される活性炭は、石炭、やし殻炭等いかなる原料から得られたものでもよく、また熱処理前の形状は特に限定しない。

【0021】通常の方法で調製された活性炭にも前述の処理をすることにより、本発明の酸化触媒として使用可能な活性炭担体を得られる。この際処理温度は 500℃以上とする必要がある。処理時間は温度によって変わるが、500℃の場合は通常20～180分が好ましく、800℃では数分の処理によって充分その効果が得られる。熱処理温度が酸化触媒性に及ぼす影響については、表1の実施例2、3及び比較例1に示す。

【0022】本発明の活性炭は特定な条件で賦活されるか、或いは特定な条件で熱処理されるかによって得られるが、本発明の活性炭成型体が優れた脱臭性能を示す理由には単に活性炭の性能の違いだけではなく、活性炭の表面構造等と有機系バインダーとの相互作用も考えられる。すなわち、有機系バインダーが活性炭の吸着性能を阻害しないことが必要である。

【0023】本発明で使用する活性炭担体には金属酸化物を 0.1～20%担持させる必要がある。活性炭に金属酸化物を担持させるには、水溶液または要すれば酸濃度が 0.1～3規定の酸水溶液に所定量の金属塩を溶解し、この溶液に活性炭を浸漬して攪拌し、金属酸化物を充分吸着させた後、液切りして空气中または窒素中で 300℃以下で乾燥する。または活性炭をミキサー等で攪拌しながら、金属塩の水溶液例えば、塩化第二銅等の水溶液を均一に振り掛けた後乾燥する方法で調製してもよい。担体に添着された金属塩は、熱処理によって分解して金属酸化物となる。金属酸化物の担持量は0.1～20%とする必要があるが、担持量が0.5～5%の場合がより好ましい。

【0024】金属酸化物の担持量が 0.1%以下の場合には触媒活性が不十分であり、また20%以上になると担持量が多いわりには触媒性が向上せず、また担体である活性炭自体の吸着性能が阻害されるので、添着量は20%以下とする必要がある。金属酸化物の担持量の調節は、水溶液または酸水溶液中の金属酸化物の量と活性炭の量との比を変更することにより行われる。通常、溶液中の金属酸化物はほぼ完全に活性炭に吸着される。

【0025】金属塩としては硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の無機酸塩や、酢酸塩、シュウ酸塩、蟻酸塩等の有機酸塩、或いは水酸化物、塩化物等が使用可能で、その後の

熱処理により酸化物に変換されるものであれば広く利用できる。また、これらの塩の混合物も使用可能である。更に、塩の対イオンの酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸等の酸を添加した水溶液の状態で使用することもできる。

【0026】本発明の活性炭担体には、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、マグネシウム及びカルシウムからなる群より選ばれた、一種または二種以上の金属の酸化物を担持させる必要がある。担持させる金属酸化物は一種類でもよくまたは二種類を混合して担持させてもよく、複数の金属酸化物を併用した場合は更に触媒性能が向上することもある。

【0027】活性炭に担持させた金属塩を金属酸化物に変化させるためには熱処理が必要であるが、必ずしも担持した金属塩を完全に金属酸化物にする必要はなく、未分解の塩類が残存していても金属酸化物を含有している場合には酸化触媒としての機能を有している。熱処理は通常空气中或いは窒素中で 300℃以下の温度で行われる。この様にして本発明の金属酸化物添着活性炭が得られる。

【発明の実施の形態】

【0028】この様にして得られた金属酸化物添着活性炭をハニカム状に成型するためには、要すれば粉碎した粒子径 0.1μm～4mm 位までの種々の粒径の金属酸化物担持活性炭が使用可能であり、使用目的に応じて選択して使用できる。

【0029】本発明で使用する有機系バインダーは有機質からなるバインダーで、活性炭粉末と混合して湿潤下で加圧した時、成型物を形成すると共に活性炭の吸着性を殆ど阻害しないものである必要がある。可塑性を示す水系バインダーが望ましく、例えば、下記の様な水分分散系バインダー、水溶性バインダー等が使用可能である。

【0030】水分分散系バインダーとしてはブタジエン共重合体ラテックス、イソプレン共重合体ラテックス、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、アクリルエマルジョン、ポリオレフィン系エマルジョン、微生物産出多糖類、例えば、「バイオポリマーP-1」〔武田薬品工業（株）製〕等が挙げられる。

【0031】水溶性バインダーとしてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0032】一般に押し出し成型には結合剤、分散剤、湿潤剤、潤滑剤、可塑剤、保水剤等多機能な有機質が併用される場合が多い。従って、これら有機系バインダーは単独で用いられるだけでなく、複数の有機質を含む混合物として加えられることが多い。

【0033】また必要に応じて潤滑剤、湿潤剤を混用してもよい。これら添加剤としては、ワックスエマルジョ

ン、ステアリン酸エマルジョン、グリセリン、アルコール、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、更にはベントナイト等のセラミックス粉末等が挙げられる。これらの成型助剤としては予め配合されている市販品をそのまま使用してもよい。

【0034】有機系バインダーの使用量は活性炭 100部に対して1~50部とする必要がある。好ましくは2~25部である。有機系バインダーの使用量が1部以下では成型体の強度が不十分であり、また有機系バインダーの使用量が50部以上になると、活性炭の表面が有機系バインダーで被覆されるため、吸着性及び触媒性が低下するからである。有機系バインダーの使用量が成型体の強度及び触媒性に及ぼす影響を、表6の実施例14~17、比較例9~12に示す。

【0035】ハニカム状に成型するには公知の方法が利用できる。すなわち、活性炭、バインダー等の混合方法としては、例えばミキサー、リボンミキサー、スタティックミキサー、ボールミル、サンプルミル、ニーダー等が使用できる。混合の際に必要な量の水溶液を加えて混練りすることによって餅状にし、真空押し出し成型機等で押し出し成型することができる。また混合の際にはバインダーに水を加えて十分に混合した後、活性炭を混合する方法も有効である。充分均一に混合すること及び気泡が入らない様に注意する必要がある。また、真空押し出し機で充分真空脱気・脱泡する必要がある。

【0036】押し出し機の口金には円形もしくは角形の格子状ダイスを取り付け、押し出された成型物がハニカム状になる様にする。ダイスの大きさは特に限定せず、通常使用される範囲のものが用いられる。また、セル数についても特に制限はないが、成型性の観点から50~80セル程度が好ましい。尚、セル数とは一般に1平方インチ内に含まれる穴の数をいう。

【0037】押し出して得られたハニカム状成型体は適当な長さにカットされた後、通常は空気中或いは窒素中で乾燥されるが、乾燥時にハニカムの壁面に亀裂が入らぬ様に注意して300℃以下の温度で乾燥される。これによって本発明の金属酸化物担持活性炭成型体を得られる。

【0038】本発明の金属酸化物担持活性炭成型体は、ハニカム状成型体のため圧損失が極めて低く、常温或いは低温でかつメチルメルカプタン等の悪臭ガスの濃度が極めて低い場合にも、酸化触媒として高い機能を有するため、冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等の悪臭ガスの除去剤として優れている。

【0039】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0040】(実施例1~17、比較例1~12) 実施例1は、10~30メッシュに粉碎したやし殻を800℃で乾留した後、プロパン燃焼ガス(ガス組成; 窒素80%、酸素0.

2%、炭酸ガス9.8%、水蒸気10%)を用いて、900℃で比表面積1300m²/gになるまで賦活した後、窒素置換した容器内に活性炭を取り出し、窒素ガス中で300℃以下に冷却して活性炭担体を得た。

【0041】次に、比較例1は実施例1と同様にして比表面積が1300m²/gになるまで賦活した活性炭を窒素中に取り出し、500℃になるまで冷却した後空気中に取り出し、放置冷却して活性炭担体を得た。更に比較例1の活性炭担体を、窒素中において500℃で10分間処理した後、窒素中に取り出し、室温まで冷却して実施例2の活性炭担体を得た。また、比較例1の活性炭担体を窒素50%、炭酸ガス50%の気流中において800℃で5分間処理した後、窒素中で室温まで冷却して実施例3の活性炭担体を得た。

【0042】これらの活性炭を次の様にして表1~6に示す金属酸化物を担持させた。例として金属酸化物担持量2.0%の金属酸化物担持活性炭を調製する場合を示す。所要の金属塩を、金属として1gを含む量を純水に溶解させた後、活性炭担体50gを加えてよく攪拌し12時間放置した後、水切りをして、60℃で乾燥して金属酸化物担持量2.0%の金属酸化物担持活性炭を得た。

【0043】尚、2成分以上の金属酸化物を担持させる際には、上記の操作を繰り返し行って調製した。また、金属酸化物の種類、担持量の異なる一連の担持活性炭も上記の方法に準じて調製した。

【0044】この様にして得られた金属酸化物担持活性炭を、0.01~0.1mmに粉碎した。この担持活性炭100部に、押出成型バインダー20部(ユケン工業(株)製、水溶性押出成型バインダー「セラランダーYB115IW」)をよく混合し、純水30部を加えニーダーでよく混練りした。押出成型バインダー(「セラランダーYB115IW」)は粘結剤、可塑剤、潤滑剤、湿潤剤等を全てバランスよく配合してあるバインダーで、水を加えるだけで成型が可能なものである。

【0045】バインダーの組成は灰分の少ない有機系化合物からなり耐熱分解性に優れている。担持活性炭と有機系バインダーを均一混合した後、真空押出機で押し出し成型した。押し出し成型物の形状は50mm角で300セルであった。

【0046】押し出し成型したサンプルは厚み10mmで切断し、150℃で乾燥して金属酸化物担持活性炭成型体を調製した。調製したハニカム成型体は十分な強度をっており微粉の発生等は見られなかった。

【0047】尚、比較例2では市販のハニカム状セラミックスマンガ触媒〔(株)神戸製鋼所製「マンガッチッド」〕を使用した。

【0048】脱臭性能試験は全ての実施例及び比較例に共通した下記の方法で行った。悪臭成分としてメチルメルカプタン409mgまたはトリメチルアミンを使用し、一定の条件で24時間放置した場合及び連続流通試験を行

い、悪臭ガス濃度の低下の度合いを測定した。

【0049】調製した各種ハニカム成型体触媒1個を4リットルのデシケーター内にセットし、真空脱気した後、メチルメルカプタン409mgまたはトリメチルアミン24mgを注入した後、外気を導入して常圧に戻し、5℃で24時間放置した。注入した悪臭ガスの量は、平均的な一般家庭の冷蔵庫内で発生する5年分の悪臭ガス量に相当し、脱臭試験の目安にした。すなわち、ハニカム成型体触媒1個に5年分の初期負荷を与えた。次にこの触媒を直径10cm、長さ30cmのアクリル製反応器にセットし、メ

チルメルカプタンまたはトリメチルアミン3ppmを含んだ空気を5℃で流通させた。流速は $SV=31200\text{ hr}^{-1}$ とし、相対湿度は $50\pm 10\%$ とした。出口ガスをシリンジでサンプリングし、ガスクロマトグラフ法で濃度を分析した。

【0050】測定結果及び使用した触媒の性状を表1に示す。

【0051】

【表1】

	試料触媒	比表面積 m^2/g	冷却ガス	触媒 () 内は添着量 wt%	初期負荷24時間 後の残存量/ppm	メチルメルカプタン出口濃度/ppm				
						30分	60分	90分	120分	180分
実施例1	活性炭ハニカム	1060	N_2	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(1.0)$	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
比較例1	活性炭ハニカム	1030	空気	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(1.0)$	26	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
比較例2	市販活性炭ハニカム触媒	—	—	$\text{Mn}(2.0)$	38	2.2	2.6	2.8	2.7	2.8
実施例2	比較例1を500℃ N_2 中処理	1030	N_2	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(1.0)$	1.0	ND	ND	0.1	0.1	0.1
実施例3	比較例1を800℃ $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ 中処理	1030	N_2	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(1.0)$	0.5	ND	ND	ND	0.1	0.1

【0052】本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭成型体(実施例1～3)は、いずれも悪臭物質であるメチルメルカプタンをほぼ完全に除去し、優れた脱臭能力を示した。一方比較例(1、2)に示す様に、本発明以外の常法で得られた活性炭担体或いは市販の触媒を使用した場合は、いずれもメチルメルカプタンの除去速度が遅かった。

【0053】次に、実施例1と同様に賦活した活性炭を取り出す際 N_2 中で冷却後、空気中に取り出すときの温度を変えた活性炭を作り、実施例1と同様の方法で金属酸

化物を担持させ、ハニカム状に成型した金属酸化物担持活性炭成型体を得た。これらの活性炭成型体を使用して実施例1と同様の方法で、トリメチルアミンガスの除去性能を測定した。

【0054】その結果及び使用した活性炭成型体の性状を表2に示す。尚、トリメチルアミンの初期負荷は24mgであり、連続流通試験に使用した空気中のトリメチルアミン濃度は3ppmである。

【0055】

【表2】

	取り出し 温度 ℃	比表面積 m^2/g	触媒 () 内は添着量 wt%	初期負荷24時間 後の残存量/ppm	トリメチルアミン出口濃度/ppm				
					30分	60分	90分	120分	180分
実施例4	300	1060	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(3.0)$	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
比較例3	350	1000	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(3.0)$	3.8	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8
比較例4	400	1020	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(3.0)$	5.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.8

【0056】表2に示す様に本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭の性能は、冷却後初めて空気に接触する温度に依存し、300℃以上では悪臭ガスの除去能力が大幅に低下することが分かる。

【0057】次に、椰子殻炭を賦活する際賦活ガスの水蒸気分圧が異なる条件において、900℃で比表面積1200 m^2/g になるまで賦活した後、窒素で置換した容器内に活性炭を取り出し、該窒素中で300℃以下に冷却し、更に実施例1と同様の方法で金属酸化物を担持させて、ハニ

カム状に成型した金属酸化物担持活性炭成型体を使用して、実施例1と同様な方法でトリメチルアミンガスの除去性能を測定した。

【0058】その結果及び使用した活性炭成型体の性状を表3に示す。尚、トリメチルアミンの初期負荷は24mgであり、連続流通試験に使用したガス中のトリメチルアミン濃度は3ppmである。

【0059】

【表3】

	比表面積 m^2/g	賦活ガス $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{O}_2$	冷却 ガス	触媒 () 内は添着量 wt%	初期負荷24時間 後の残存量/ppm	トリメチルアミン出口濃度/ppm				
						30分	60分	90分	120分	180分
実施例5	1060	14:25:60.9:0.1	N_2	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(3.0)$	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
比較例5	1040	17:22:60.8:0.2	N_2	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(3.0)$	1.6	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7
比較例6	1050	20:19:60.9:0.1	N_2	$\text{Mn}(2.0) + \text{Cu}(3.0)$	2.3	0.3	0.5	0.6	0.8	0.9

【0060】表3に示す様に、本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭の性能は賦活時の水蒸気濃度に依存

し、水蒸気濃度が15%以下の場合に高い触媒性を示し、水蒸気濃度が上昇し換言すれば賦活速度が高い条件で得

られた活性炭は酸化触媒性が急速に低下することが認められる。

【0061】次に、実施例1と同様な方法で担持させる金属酸化物を変えた担持活性炭を調製し、実施例1と同様に押し出し成型して活性炭成型体を調製した。また、比較のため金属酸化物を担持させない活性炭成型体を調製した。これらの活性炭成型体を使用して、実施例1と同様な方法でメチルメルカプタン及びトリメチルアミンガスの除去性能を測定した。

【0062】その結果及び使用した活性炭成型体の性状を表4及び5に示す。尚、メチルメルカプタンの初期負荷は409mgであり、メチルメルカプタンの初期負荷は24mgである。また、連続流通試験に使用したガス中のメチルメルカプタンまたはトリメチルアミンの濃度は3ppmである。

【0063】

【表4】

	() 触媒内は多量 wt%	初期負荷24時間 後の残存量/ppm	メチルメルカプタン出口濃度/ppm				
			30分	60分	90分	120分	180分
実施例6	Mn(2.5)	0.2	ND	ND	ND	0.1	0.1
実施例7	Mn(2.0) + Ca(1.5)	0.3	ND	ND	ND	0.1	0.1
実施例8	Cu(3.0) + Ni(1.0)	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
実施例9	Cu(2.0) + Zn(2.0)	0.8	ND	0.1	0.1	0.2	0.1
比較例7	-	12.4	1.4	1.5	1.7	2.0	2.2

【0064】

【表5】

	() 触媒内は多量 wt%	初期負荷24時間 後の残存量/ppm	トリメチルアミン出口濃度/ppm				
			30分	60分	90分	120分	180分
実施例10	Ni(1.0) + Cu(5.0)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
実施例11	Cr(2.5) + Cu(4.0)	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
実施例12	Co(2.0) + Fe(3.0)	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
実施例13	Mg(1.5) + Fe(3.5)	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
比較例8	-	8.5	2.0	1.9	2.1	2.4	2.3

【0065】表4及び5に示す様に、本発明のハニカム状金属酸化物担持活性炭（実施例6～13）はメチルメルカプタン、トリメチルアミン等の悪臭ガスの酸化触媒性能が優れているが、金属塩を担持していない活性炭成型体（比較例7、8）は除去性能が低いことが認められた。

【0066】更に、押し出し成型時に使用する有機バインダーの添加量を変えた試験を行った。実施例1と同様に調製した金属酸化物担持活性炭粉末を、有機バインダーの添加量を変えて混練し押し出し成型した。有機バインダーとしては前述の「セラランYB115IW」（実施例14、15及び比較例9、10）及び微生物産出多糖類成型助剤「ビオポリマーP-1」（武田薬品工業（株）製）83部にカルボキシメチルセルロース（CMC）2部、及びベントナイト15部を混合したバインダー（実施例16、17及び比較例11、12）を用いて成型した。

【0067】それらの活性炭成型体を用いて実施例1と同様にメチルメルカプタンガスの除去性能試験を行った。尚、メチルメルカプタンの初期負荷は409mgであり、連続流通試験に使用した空気中のメチルメルカプタンの濃度は3ppmである。また、成型体の圧壊強度試験（b軸方向）を行った。

【0068】その結果を表6に示す。ここで、BPIはビオポリマーを、CMCはカルボキシメチルセルロースを、またBTはベントナイトを示す。

【0069】

【表6】

	有機バインダー量 部	有機バインダー種類	圧壊強度 kg/cm ²	比表面積 m ² /g	触媒 ()内は濃度 wt%	初期臭気濃度 残存量/ppm	メチルメルカプタン出口濃度/ppm				
							30分	60分	90分	120分	180分
比較例9	0.5	セランダー	1.6	1090	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.2	ND	ND	0.1	0.1	0.1
実施例14	5.0	セランダー	34.5	1080	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
実施例15	20.0	セランダー	41.8	1060	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
比較例10	55.0	セランダー	55.2	760	Mn(2.0) + Cu(1.0)	4.2	0.3	0.3	0.6	1.3	1.7
比較例11	0.5	BP+CMC+BT	2.4	1120	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.2	ND	ND	ND	0.1	0.1
実施例16	10.0	BP+CMC+BT	36.8	1090	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.3	ND	0.1	0.1	0.2	0.2
実施例17	25.0	BP+CMC+BT	44.9	1040	Mn(2.0) + Cu(1.0)	0.4	ND	0.1	0.2	0.2	0.2
比較例12	60.0	BP+CMC+BT	52.7	740	Mn(2.0) + Cu(1.0)	3.9	0.2	0.4	0.7	1.0	1.4

【0070】表6に示すとおり、有機バインダーの添加量が1～50部の場合には悪臭ガス除去性能、圧壊強度共に大きい(実施例14～17)が、バインダーの添加量が1部以下の場合には(比較例9、11)は、ハニカム状成型体の強度が低下して実用に耐えず、またバインダーを50部以上使用した場合は(比較例10、12)メチルメルカプタン悪臭物質除去速度の低下が大きかった。また、いずれの場合もハニカム成型体に微粉は発生していなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明の金属酸化物担持活性炭成型体は常温あるいは低温で、かつ悪臭ガス濃度が極めて低い場合においても酸化触媒として高い機能を有し、またハニカム状のため圧損失が極めて低いためメチルメルカプタン、トリメチルアミン等悪臭物質の酸化除去能力に優れている。この特性を利用して冷蔵庫、トイレ、空気清浄機等のメチルメルカプタン等の悪臭ガスの除去剤に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 23/16

B 0 1 J 23/34

A

23/34

23/70

A

23/70

23/80

A

23/745

23/86

A

23/75

C 0 1 B 31/08

A

23/755

B 0 1 J 32/00

23/80

B 0 1 D 53/36

Z A B H

23/889

B 0 1 J 23/74

3 0 1 A

23/86

3 1 1 A

C 0 1 B 31/08

3 2 1 A

// B 0 1 J 32/00

23/84

3 1 1 A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.